Ueber die Einwirkung

von

Phosgen und ähnlichen Säurechloriden auf Derivate des Hydrazins.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

und

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 21. Juni 1893

von

Samuel Wischewiansky

aus Lodz.

OPPONENTEN:

Hr. Drd. phil. O. Humburg.
„ „ „ W. Rosenstein.
„ Dr. phil. O. Hüttebräuker.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON FUNCKE & NAETER

KÖPENICKER STRASSE 114

Seinen lieben Eltern

in

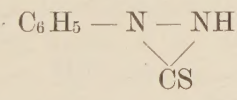
steter Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

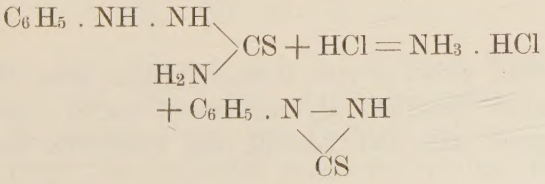
https://archive.org/details/IA41535707_0130

Einleitung.

In den siebziger Jahren wurde die organische Chemie durch die Entdeckung der Hydrazine um eine ausserordentlich wichtige Klasse von Körpern bereichert. Gelegentlich dieser Untersuchungen fand Emil Fischer unter anderem das Phenylsulfocarbizin[1]), eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_6N_2S$, die sich methyliren, acetyliren und benzoyliren lässt und basische Eigenschaften besitzt. Die Dampfdichtebestimmung der methylirten Base zeigte, dass die angenommene Molekulargrösse in der That die richtige sei. Daher stellte Emil Fischer für diese Verbindung die Formel

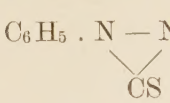


auf und bezeichnete sie mit dem Namen Phenylsulfocarbizin. Die Gleichung, nach welcher dieselbe entsteht, ist folgende:



[1]) Lieb. Ann. 202, 126.

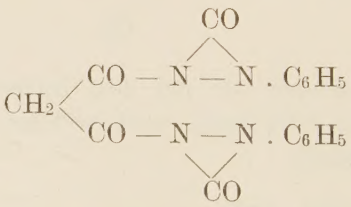
Dem Acetylsulfocarbizin müsste somit die Formel



zukommen.

Nun haben Freund und Goldsmith in jüngster Zeit eine Reaktion aufgefunden, die dem ersten Anscheine nach zu Verbindungen führen muss, welche mit den Sulfocarbizinen Fischer's nahe verwandt sind.

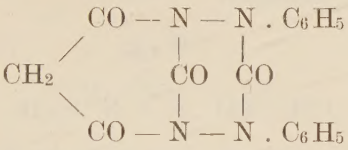
Als Freund und Goldsmith[2]) auf das Hydrazid der Malonsäure Phosgen einwirken liessen, erhielten sie eine Verbindung, bei der vier Wasserstoffatome durch zwei Carbonylgruppen ersetzt sind. Eine Substitution der Wasserstoffatome der Phenylgruppe war von vornherein ausgeschlossen, die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe konnten ebenfalls nicht betheiligt sein, was durch die Reaktionsfähigkeit des dialkylirten Malonsäurehydrazids nachgewiesen wurde. Es blieb somit nur noch die Möglichkeit übrig, dem Körper die Konstitution



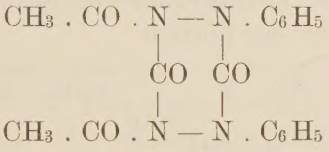
zu geben, wobei je eine Carbonylgruppe zwei Wasserstoffatome desselben Hydrazinrestes ersetzt, oder anzunehmen, dass der Eintritt des Carbonyls für zwei

[2]) Ber. Chem. Ges. 21, 2456.

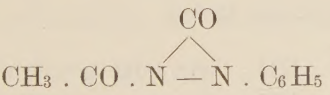
aus verschiedenen Hydrazingruppen stammende Wasserstoffatome erfolgt sei, indem die Verbindung



entsteht. Diese Frage konnte am besten durch das Studium der Einwirkungsprodukte des Phosgens auf die Hydrazide der einbasischen Säuren beantwortet werden. Verlief die Reaktion in der Weise, dass die zwei Wasserstoffatome aus verschiedenen Hydrazingruppen genommen wurden, so müsste bei der Einwirkung von Phosgen auf das Acetylphenylhydrazin eine Verbindung entstehen, die der Formel



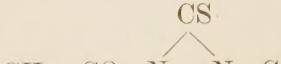
entspricht und das Molekulargewicht zweimal 176 besitzt. Im anderen Falle, d. h. wenn die neue Verbindung ein Derivat des Carbizins war, musste die Bestimmung der Dampfdichte die Zahl 176 ergeben, da ja dem Körper alsdann die Formel



zukam. Der Versuch hat in letzterem Sinne entschieden, und somit schien der Beweis erbracht, dass diese Verbindungen sich vom Carbizin ableiten.

Freund und Goldsmith fanden ferner, dass das dem Phosgen analoge Thiophosgen im gleichen Sinne wirke.

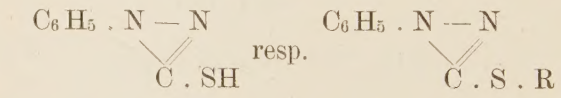
Aus Acetylphenylhydrazin und Thiophosgen erhielten sie eine Verbindung, der, im Einklang mit dem Phosgenkörper, die Konstitution



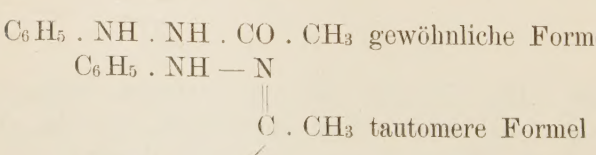
ertheilt wurde. Dieselbe geht beim Kochen mit Quecksilberoxyd in das Acetylphenylcarbizin über, und somit war der Zusammenhang dieser Körper erwiesen.

Dieses Acetylphenylthiocarbizin sollte nun mit dem oben erwähnten Fischer'schen Körper, aus Phenylthiosemicarbazid und Salzsäure, identisch sein; in der Wirklichkeit aber sind beide isomer.

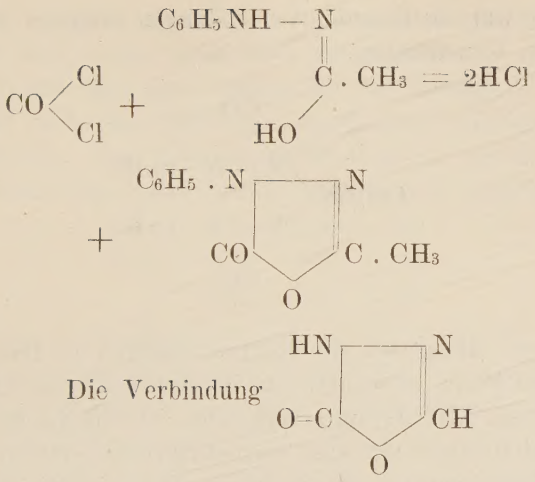
Zur Erklärung dieser Isomerie wurden verschiedene Annahmen gemacht. Unter anderem wurde vorgeschlagen, dem Fischer'schen Phenylthiocarbizin und seinen Derivaten die Formeln



zu geben; allein gegen diese Annahme spricht die Unlöslichkeit der ersteren Verbindung in Alkalien. Eine Aufklärung dieser Frage wurde von Freund und Kuh[3]) durch den Nachweis erbracht, dass die Säurehydrazide in ihrer tautomeren Form mit dem Phosgen resp. Thiophosgen in Reaktion treten.



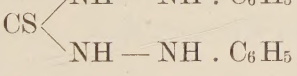
[3]) Ber. Chem. Ges. 23, 2821.



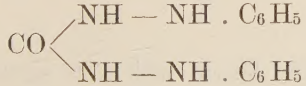
Die Verbindung

von welcher sich jene Körper ableiten, nannten sie, in Anlehnung an die Nomenklatur von Hantzsch „Oxybiazolon“.

Zum Beweise dieser neuen Auffassung stellte Freund in Gemeinschaft mit Kuh einige Versuche an, von denen ich hier folgende erörtern möchte. Zunächst liessen sie Phosgen und Thiophosgen auf das von E. Fischer beschriebene Diphenylsulfocarbazin[4])



und das Diphenylcarbazin von Skinner und Ruhemann[5])

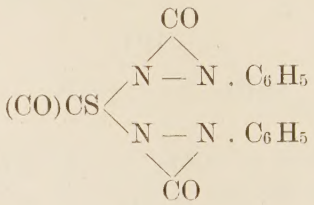


einwirken. Wenn die alte Auffassung der Reaktion

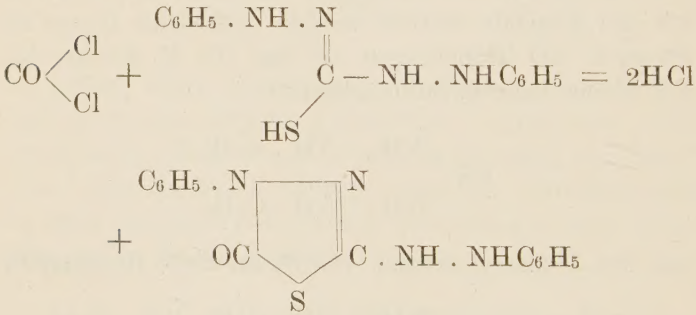
[4]) Lieb. Ann. 212.

[5]) Journ. Chem. Society 1888, 552.

richtig war, so mussten Verbindungen erhalten werden, die die Konstitution



besitzen. Reagirten die Körper dagegen in ihrer tautomeren Form, so konnte, da in diesem Körper nur eine OH (resp. SH) -Gruppe vorhanden ist, die die Reaktion vermittelt, auch nur eine Carbonylgruppe eintreten. In der That wurden immer Verbindungen erhalten, bei denen nur eine CO-Gruppe eingetreten ist, trotz des grossen Ueberschusses an Phosgen und der unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Operationen. Dieser Vorgang erklärt sich durch folgende Gleichung:



Diese Körper lassen sich sehr leicht oxydiren und gehen schon beim Stehen an der Luft in die entsprechenden Azokörper über. Letztere können auch direkt aus den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Carbazonen erhalten werden. Analoge Verbindungen

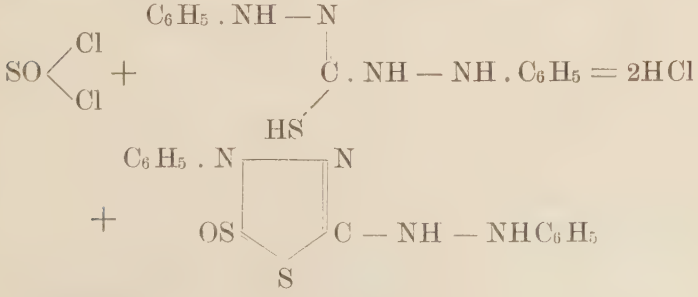
wurden auch in der Tolyl- und α-Naphtylreihe von Freund und seinen Schülern [6]) hergestellt.

Freund und Kuh haben für die Richtigkeit ihrer Ansicht noch eine Reihe weiterer Beweise erbracht. So zeigten sie, dass Hydrazoverbindungen, welche kein Sauerstoff- resp. Schwefelatom enthalten, wie zum Beispiel

$$(CN)_3 \begin{cases} NH - NH \,.\, C_6H_5 \\ NH - NH \,.\, C_6H_5 \\ NH - NH \,.\, C_6H_5 \end{cases}$$

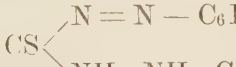
mit Phosgen überhaupt nicht in Reaktion treten.

Nachdem die Konstitution der Biazolone von Freund und seinen Schülern zur Genüge aufgeklärt war, schien es von Interesse, auch das Verhalten anderer, dem Phosgen verwandter Säurechloride zu Harnstoff- und Säurederivaten des Phenylhydrazins zu studiren. Vor allem sind es Thionylchlorid, Succinylchlorid und Phtalylchlorid, die sich in mancher Beziehung dem Phosgen gleich verhalten. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins entstanden, soweit charakteristische Verbindungen überhaupt erhalten werden konnten, Körper, die den mittelst Phosgen gewonnenen Biazolonen analog sind. So habe ich durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das Diphenylsulfocarbazin einen Körper erhalten, dessen Bildung in folgender Weise vor sich geht:



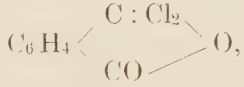
[6]) Ber. chem. Ges. XXIV. 4183.

Die Thatsache, dass auch hier trotz des Ueberschusses an Thionylchlorid nur eine SO-Gruppe eintritt, dient der aufgestellten Formel zur Bestätigung. Diese Verbindung wird, analog dem Phosgenkörper, an der Luft sehr leicht oxydirt zu dem Azokörper, und eine bessere Ausbeute an letzterem wurde bei Anwendung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Fischer'schen Farbstoffs



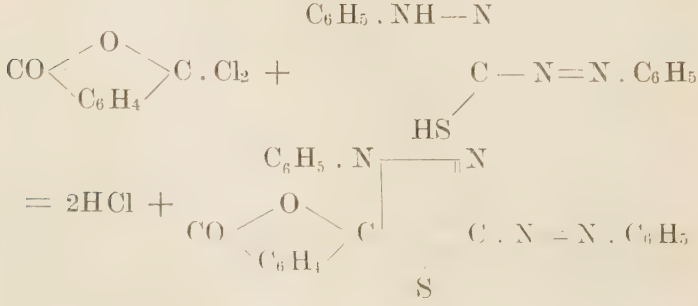
erzielt.

Das Phtalylchlorid besitzt, fast allen seinen Umwandlungen nach, die asymmetrische Konstitution

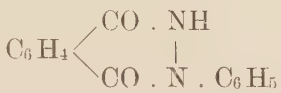


enthält also zwei Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden und steht daher dem Phosgen in der Constitution nahe.

Als ich den oben erwähnten Fischer'schen Farbstoff mit Phtalylchlorid zusammenbrachte, erhielt ich eine Verbindung, die den mit Phosgen, Thiophosgen und Thionylchlorid erhaltenen Substanzen vollkommen ähnlich war und gleiches Verhalten wie diese zeigte. Die Reaktion scheint daher folgendermaassen verlaufen zu sein:

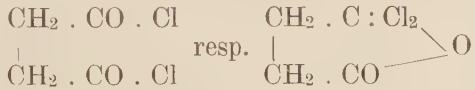


Anders hingegen wirkte das Phtalylchlorid auf die Säurederivate des Phenylhydrazins. Bei Anwendung von Acetylphenylhydrazin entstand unter Austritt der Acetylgruppe eine Verbindung, die bereits von Pelizzari [7]) beschrieben worden ist, und die ferner von Hötte in ähnlicher Weise aus Benzoylphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid [8]) dargestellt wurde. Für diesen Körper hat Hötte die Formel

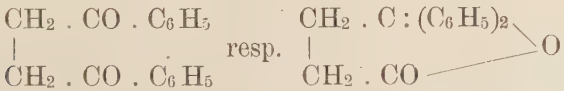


nachgewiesen.

Für das Succinylchlorid wurde bis zur jüngsten Zeit die symmetrische Konstitution allgemein angenommen. Erst neuere Versuche führten zu dem Ergebniss, dass das Succinylchlorid in einigen Reaktionen sich wie eine asymmetrische Verbindung verhält. So hat V. Auger [9]) nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zwei Verbindungen nebeneinander entstehen, welche verschiedene Konstitutionsformeln haben. Je nach der Auffassung des Succinylchlorids

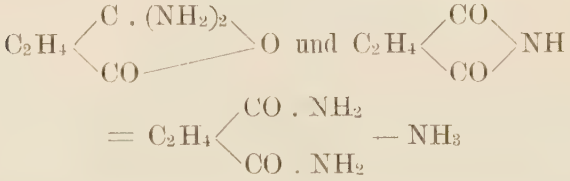


konnte durch Benzol entstehen:

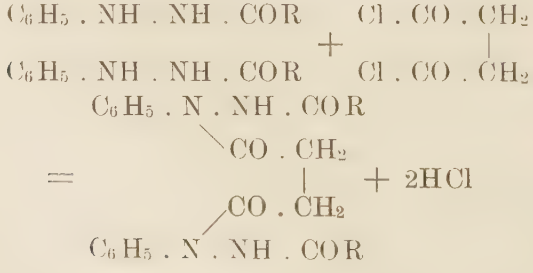


[7]) Gazetta chim. ital. 16, 206.
[8]) Journal pr. Chemie [2] 33, 49.
[9]) Bullet. de la Soc. chim. 49, 345.

In der That wurden auch beide Verbindungen nebeneinander erhalten und durch ihr Verhalten gegen Alkali von einander getrennt. Aus diesem Versuche ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass das Succinylchlorid neben der symmetrischen auch die unsymmetrische Konstitution zeigt. In ähnlicher Weise wurden durch Einwirkung von Ammoniak auf das Succinylchlorid zwei Verbindungen isolirt, die verschiedene Strukturformeln besitzen, und zwar:



Auf die Hydrazide reagirte das Succinylchlorid in der Weise, dass ein Molekül Succinylchlorid mit zwei Molekülen Säurehydrazid in Reaktion trat, unter Bildung von Körpern, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die analoge Konstitution besitzen, welche dem Dibenzoylhydrazin zukommt.



Der Umstand, dass im vorliegenden Falle keine Verbindung entstanden ist, welche sich den Biazolonen anreiht, lässt den Schluss zu, dass hier das Succinylchlorid in seiner symmetrischen Form reagirt hat.

Bisher sind immer nur Derivate aromatischer Hydrazine der Einwirkung des Phosgens, Thiophosgens etc. unterworfen worden. In letzter Zeit ist das von Curtius entdeckte Hydrazin ein leicht zugänglicher Körper geworden, und es schien nicht ohne Interesse, zu sehen, wie sich die Abkömmlinge desselben bei dieser Reaktion verhalten würden. Herr Prof. Curtius hatte die Güte, die Versuche nach dieser Richtung mir zu gestatten, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir einige Harnstoffderivate des Hydrazins her und studirte ihr Verhalten gegen Phosgen. Es zeigte sich hierbei, dass das Phosgen als solches gar nicht in Reaktion tritt, sondern, dass es nur die Abspaltung von Schwefelwasserstoff herbeiführt unter Bildung wohl charakterisirter neuer Basen. Die Eigenschaften dieser neuen Körperklasse wurden näher bei der Allylbase studirt.

Was ihre Constitution betrifft, so sind, da durch Bestimmung des Molekulargewichtes für die Allylverbindung die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4S$ erwiesen ist, folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1. Gerade wie der Allylthioharnstoff durch Austritt von Schwefelwasserstoff in das Sinamin übergeht

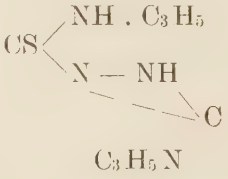
$$CS\begin{cases} NH \cdot C_3H_5 \\ NH_2 \end{cases} - H_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CN$$

könnte auch hier ein analoger Körper sich bilden, der folgende Konstitution haben müsste:

$$CS\begin{cases} NH \cdot N = C = N \cdot C_3H_5 \\ NH \cdot C_3H_5 \end{cases}$$

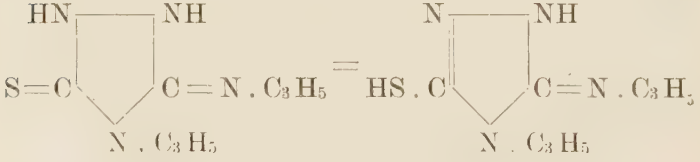
Gegen diese Annahme spricht die Thatsache, dass nur ein Molekül Schwefelwasserstoff ausgetreten ist, während man doch alsdann, da beide Hälften des Harnstoffmoleküls gleich konstituirt sind, den Austritt zweier Moleküle Schwefelwasserstoff erwarten sollte.

2. Auch die Formel

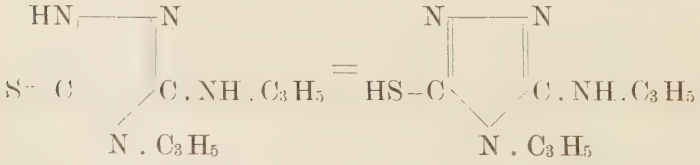


lässt die Frage offen, warum nur ein Molekül Schwefelwasserstoff ausgetreten ist.

Es bleibt daher noch die Wahl übrig, dem Körper die Formel



oder



zu geben. Die von mir bei dem Studium der Allylbase gewonnenen Resultate lassen sich mit beiden Formeln gut erklären. So giebt die neue Base mit salpetriger Säure eine Mononitrosoverbindung. Ferner entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl das Jodhydrat einer

monomethylirten Base, obwohl ein Ueberschuss von Jodmethyl zur Anwendung gelangte. Weitere Versuche habe ich nicht angestellt, da eine Ergänzung derselben von anderer Seite zu erwarten ist.

Welcher von beiden Formeln man auch den Vorzug geben mag, so scheint es doch schon jetzt als ziemlich sicher, dass die aufgefundenen Körper zur Klasse der Triazole gehören, deren Muttersubstanz im vorigen Jahre von Bladin[10]) und fast gleichzeitig von Americo Andreocci[11]) entdeckt worden ist.

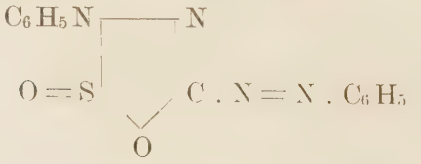
[10]) Ber. chem. Gesellsch. 25, 741.
[11]) Ber. chem. Gesellsch. 25, 225.

Experimenteller Theil.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich einige Worte über die Nomenklatur der betreffenden Verbindungen vorausschicken. Bei Anlehnung an die von Freund und Kuh gebrauchte Nomenklatur, würde man zu sehr complicirten und schwer verständlichen Namen gelangen. Ich werde daher der Einfachheit halber die Körper nach ihren Komponenten bezeichnen. Da aber die Derivate des Phenylhydrazins, nicht in der ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sondern in ihrer tautomeren Form reagiren, so werde ich dies durch die Vorsilbe Pseudo $= \psi$ kennzeichnen.

I. Einwirkung von Thionyl-Succinyl- und Phtalylchlorid auf Diphenylthiocarbazon und ähnliche Substanzen.

Thionyl-ψ-Diphenylthiocarbazon.



Das Diphenylsulfocarbizid stellte ich nach der von Emil Fischer[12]) angegebenen Methode dar. Zu diesem

[12]) Ann. Chem. Pharm. 190. 118.

Zwecke brachte ich Schwefelkohlenstoff in die ätherische Lösung von Phenylhydrazin, wodurch krystallinisches phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin abgeschieden wurde. Dieser Körper wurde in einer Porzellanschale auf 110° erhitzt und durch einen raschen Strom von Kohlensäure die entstehenden Zersetzungsprodukte entfernt. So wurden Mengen von ca. 10 g mit guter Ausbeute verschmolzen. Die grünliche Masse wurde mit absolutem Alkohol zerrieben und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das auf diese Weise erhaltene Diphenylsulfocarbazid wurde in verschiedener Weise mit Thionylchlorid zusammengebracht. Am besten gestaltete sich die Reaktion folgendermaassen:

Mengen von 3 bis 4 g des Carbazids wurden mit Benzol gemischt, auf ca. 50° C. erhitzt und dieser warmen Suspension tropfenweise Thionylchlorid hinzugefügt, bis ein völliger Farbenumschlag ins gelbliche eintrat. Die Lösung wird von dem gebildeten Harze abfiltrirt und das Filtrat auf einem 50 bis 60° warmen Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol versetzt, wobei der neue, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Körper zurückblieb. Derselbe wurde in Benzol gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und stehen gelassen, wodurch sich gelbe Krystalle ausschieden, die bei 144 bis 145° schmolzen. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich, leicht in Benzol und Chloroform. Ausbeute 10 bis 15 pCt. der Theorie.

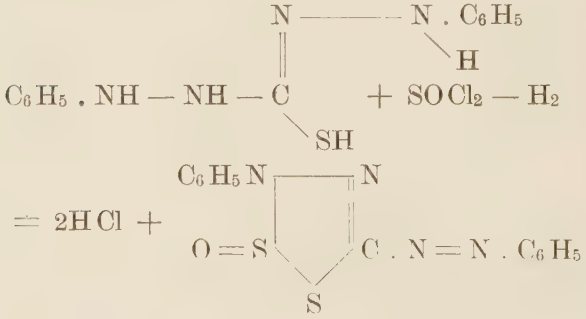
Die Analysenresultate lauten:

I. 0,1443 g Substanz gaben 0,2750 g Kohlensäure.
0,0489 g Wasser.

II. 0,1984 g „ „ 0,3147 g Bariumsulfat,

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{10}N_4S_2O$	I.	II.
C = 51,66	51,97	—
H = 3,31	3,77	—
S = 21,19	—	21,78

Analog der Reaktion mit Phosgen scheint auch hier der Azokörper sich gebildet zu haben, da derselbe durch schwache Reduktionsmittel in den weissen Hydrazokörper übergeführt wird und bei Einwirkung von Thionychlorid auf den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Fischer'schen Farbstoff genau derselbe Körper erhalten wurde. Die Reaktion ist also auf folgende Weise verlaufen:



Bei Anwendung von Diphenylsulfocarbazid war die Ausbeute an dem neuen Körper eine sehr schlechte. Besser verläuft die Reaktion, wenn man das Diphenylsulfocarbazon als Ausgangsmaterial anwendet. Letzteres stellte ich nach den Angaben von E. Fischer in folgender Weise her: Das Carbazid wurde etwa 10 bis 15 Minuten mit mässig concentrirtem alkoholischen Kali unter Rückfluss gekocht, die entstandene rothe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und abfiltrirt. Nach dreimaligem Lösen in Alkali und Fällen mit Schwefelsäure konnte ich durch Lösen in Chloroform und Fällen mit

Alkohol ein ziemlich reines Produkt erhalten. Dasselbe wird in Benzol gelöst. die intensiv grüne Benzollösung so lange mit Thionylchlorid versetzt, bis ein vollkommener Farbenumschlag ins Gelbliche eingetreten ist. Die gelbliche Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt. der Rückstand mit Alkohol verrieben und auf porösen Thon gestrichen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol erhielt ich dieselbe Substanz vom Schmelzpunkte 144 bis 145°. Der Körper lässt sich auch aus Eisessig umkrystallisiren.

Analysen:

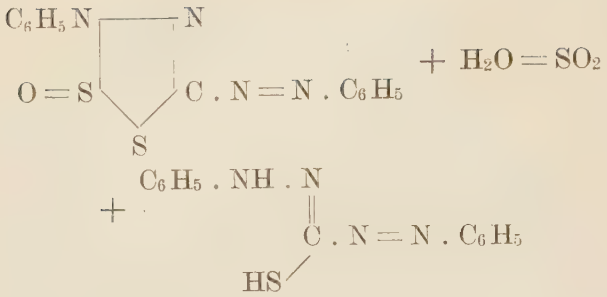
I. 0,1662 g Substanz gaben 0,3138 g Kohlensäure, 0,056 g Wasser,

II. 0,2055 g Substanz lieferte 32,5 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden	
C = 51,66	51,49	—
H = 3,31	3,74	—
N = 18,55	—	18,63

Reaktionen desselben.

Als ich den Azokörper mit Alkohol kochte, beobachtete ich einen Umschlag der braunen Farbe ins Grünliche. Nach Eindampfen dieser rein grünen Lösung, blieb ein dunkelgrüner Körper zurück, der in Alkali mit rother Farbe löslich ist und durch Schwefelsäure wieder gefällt wird. Derselbe giebt mit Thionylchlorid wieder den gelben Azokörper. ein Beweis, dass der gebildete grüne Körper nichts anderes, als das Diphenylsulfocarbazon war. Es ist hier also eine Zersetzung im umgekehrten Sinne eingetreten:



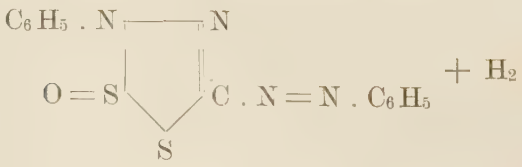
Verhalten gegen Alkali.

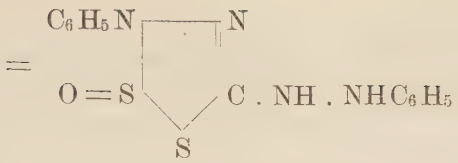
Weder verdünnte noch konzentrirte Kalilauge brachten auf den Körper irgend eine Wirkung hervor. wahrscheinlich weil keine Lösung eintrat. Denn beim Kochen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine rothe Lösung, die bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung schwefliger Säure den Fischerschen Farbstoff ausfallen lässt. Die Reaktion ging in der oben angedeuteten Weise vor sich.

Reduktion des Azokörpers.

1 g des reinen Azokörpers löste ich in heissem Alkohol auf und leitete in diese Lösung solange Schwefelwasserstoff ein, bis die rothe Färbung verschwunden war. Die fast farblose Lösung schied beim Erkalten glänzende, weisse Krystalle ab. die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 162° zeigten und ziemlich rein waren. Durch Reduktion ist hier die Azogruppe in die Hydrazogruppe verwandelt worden, unter Bildung von

Thionyl-ψ-Diphenylthiocarbizin.





Die weissen Krystalle sind an der Luft äusserst unbeständig. Schon beim blossen Stehen nehmen sie eine röthliche Färbung an. Beim Erwärmen des Hydrazokörpers in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid fällt sofort der Azokörper aus. Die Hydrazoverbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwerlöslich in Benzol und Aether.

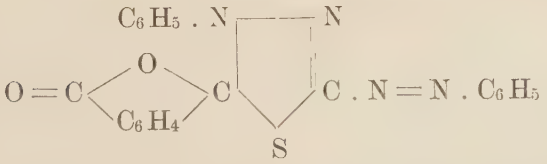
Das Ergebniss der Analyse lautet:

0.1681 g Substanz lieferten 0,3140 g Kohlensäure,
0,0569 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_{12}N_4S_2O$	
C = 51,31 pCt.	50,94 pCt.
H = 3,94 „	3,76 „

Wegen Mangel an Material konnte ich die weitere Reduktion des Hydrazokörpers mit Zink und Salzsäure nicht ausführen.

Phtalyl-ψ-Diphenylsulfocarbazon.



1 bis 2 g vom reinen Diphenylsulfocarbazon werden in Benzol gelöst, mit der berechneten Menge Phtalylchlorid versetzt und etwas erwärmt. Es tritt dabei ein Farbenumschlag ins Röthliche ein, und es scheidet

sich sofort eine harzartige Masse ab. Letztere wurde zusammen mit dem Verdunstungsrückstand der Lösung in Eisessig aufgenommen, filtrirt und wieder eingedampft. Als jetzt der Rückstand mit Alkohol verrieben wurde, blieben gelbe Blättchen zurück, während die harzigen Massen in Lösung gingen. Nach vielmaligem Umkrystallisiren dieses Körpers aus Eisessig, erhielt ich schöne gelbe Blättchen von krystallinischer Struktur, welche bei 182° schmolzen, in heissem Eisessig löslich sind, weniger in Benzol und Alkohol. Nach den Analysenresultaten ist der Körper aus dem Diphenylsulfocarbazon durch Eintritt der Phtalylgruppe an Stelle zweier Wasserstoffatome entstanden.

Analysen:

I. 0,1664 g Substanz lieferten 19,6 ccm Stickstoff bei 8° und 764 mm Druck.

II. 0,1530 g Substanz ergaben 0,3652 g Kohlensäure, 0,0560 g Wasser.

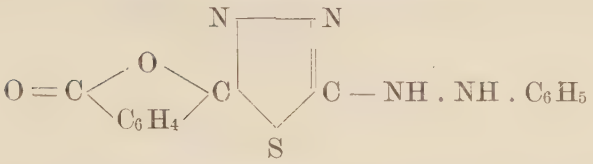
Berechnet für	Gefunden	
$C_{21}H_{14}N_4O_2S$	I.	II.
C = 65,28 pCt.	65,09 pCt.	--
H = 3,63 „	4,06 „	
N = 14,51 „	—	14,32 pCt.

Verhalten:

Im Gegensatz zum Thionylkörper, tritt beim Kochen dieses Azokörpers mit Alkohol keine Zersetzung ein. Derselbe kann sogar aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Bei gelindem Erwärmen mit Alkali hingegen tritt eine Zersetzung der Substanz ein, wobei als Zersetzungsprodukte Diphenylsulfocarbazon und Phtalsäure nachgewiesen wurden.

Phtalyl-ψ-Diphenylsulfocarbazin.



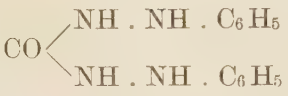
1 g des Azokörpers wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine vollkommene Entfärbung der Lösung eintrat. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser begann die Ausscheidung weisser, sich sofort röthlich färbender Krystalle. Der genaue Schmelzpunkt dieses Körpers konnte wegen seiner grossen Veränderlichkeit an der Luft nicht ermittelt werden. Der Körper ist in Alkohol und heissem Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Da ich denselben nicht ganz rein erhalten konnte, habe ich ihn nicht analysirt. Allein die Thatsache, dass er schon bei geringer Oxydation in den Azokörper übergeht, beweist zur Genüge seine Konstitution.

Einwirkung des Succinylchlorids auf das Diphenylsulfocarbazon.

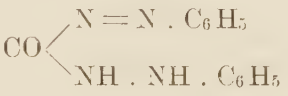
Beide Komponenten wurden in verschiedener Weise zusammengebracht. Obwohl bei Zusatz von Succinylchlorid zur Lösung des Farbstoffes in Benzol ein Farbenumschlag eintrat, ist es mir doch nicht gelungen, einen, den vorher beschriebenen, analogen Körper in mehr oder minder reiner Form zu isoliren.

Nachdem ich die Einwirkung von Thionyl-, Succinyl- und Phtalylchlorid auf das Diphenylsulfocarbazon und -carbazin studirt hatte, lag der Gedanke nahe, auch das Verhalten dieser Säurechloride gegen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu untersuchen. Dem

Diphenylsulfocarbazin Fischer's entspricht das von Skinner und Ruhemann dargestellte Diphenylcarbazid:



Dem Fischer'schen Farbstoff ist das von Heller durch Oxydation dieser Verbindung mit alkoholischem Kali erhaltene Diphenylcarbazon [13]):



analog. Sämmtliche Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, waren insofern erfolglos, als ich immer Körper bekommen habe, die nicht krystallisirten und keine glatten Schmelzpunkte zeigten. Ich habe sie daher nicht näher untersucht.

II. Einwirkung von Thionyl-, Succinyl- und Phtalylchlorid auf Säurederivate des Phenylhydrazins.

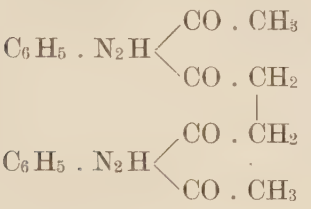
Versuch mit Thionylchlorid.

Die Versuche, aus Acetylphenylhydrazin und Thionylchlorid eine neue Verbindung zu isoliren, sind sämmtlich misslungen. Beim Erhitzen beider Substanzen im offenen Gefäss trat keine Reaktion ein, während beim Erwärmen unter Druck Zersetzung stattfand unter Bildung harzartiger Substanzen, aus denen sich nichts Krystallisirtes isoliren liess.

[13]) Ann. Chem. Pharm. 263, 274.

Versuche mit Succinylchlorid.

Succinyl-di-Acetylphenylhydrazin,



Das Acetylphenylhydrazin stellte ich nach der von Emil Fischer angegebenen Methode [14]) durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid dar. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, reine Produkt wurde mit der berechneten Menge Succinylchlorid, beide in Benzollösung, zusammengebracht. Es schied sich ein ölförmiger Körper aus, der nach dem Abgiessen des überstehenden Benzols in Alkohol gelöst wurde, ohne jedoch daraus zu krystallisiren.

Eine zweite Probe beider Substanzen, in Benzollösung, wurde unter Rückfluss eine halbe Stunde lang erhitzt und das gebildete Oel wieder in wenig Alkohol aufgenommen. Beim Stehen schied sich ein weisser Körper aus, der nach vielmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol glatt bei 219° schmolz. Der neue Körper repräsentirt weisse, krystallinische Blättchen, die in Wasser und Aether unlöslich, in viel heissem Alkohol löslich sind, weniger in Chloroform, leichter in Anilin und Benzol. Theoretisch sind hier zwei Möglichkeiten vorhanden. Es konnte erstens ein Molekül Succinylchlorid auf ein Molekül Acetylphenylhydrazin wirken, zweitens ein Molekül Succinylchlorid auf zwei

[14]) Ann. Chem. Pharm. 190, 210.

Moleküle Acetylphenylhydrazin. Für beide Fälle seien hier folgende Prozentzahlen angeführt:

	1 Molekül Succinylchlorid und 1 Molekül Acetylphenylhydrazin	1 Molekül Succinylchlorid und 2 Moleküle Acetylphenylhydrazin
C =	62,07	62,83
H =	5,17	5,76
N =	12,07	14,66

Durch die Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

I. 0,1570 g Substanz gaben 0,3615 g Kohlensäure, 0,0880 g Wasser,

II. 0,1587 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff bei 11,5° C. und 751 mm Druck,

III. 0,1624 g Substanz gaben 21.0 ccm Stickstoff bei 11° und 755 mm Druck.

Diesen Analysen entsprechen folgende Prozentzahlen:

	I.	II.	III.
C =	62,79	—	—
H =	6,22	—	—
N =	—	15,22	15,34

Da bei diesem Körper die Stickstoffanalyse maassgebend ist, so habe ich zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt, von denen beide auf die zweite Verbindung stimmten. Die Reaktion ist also in der Weise vor sich gegangen, dass ein Molekül Succinylchlorid mit zwei Molekülen Acetylphenylhydrazin in Reaktion trat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . NH . NH . CO . CH_3 \\ C_6H_5 . NH . NH . CO . CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl . CO . CH_2 \\ | \\ Cl . CO . CH_2 \end{matrix}$$

$$= 2HCl + \begin{matrix} C_6H_5 . N_2H \begin{matrix} \diagup CO . CH_3 \\ \diagdown CO . CH_2 \end{matrix} \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5 . N_2H \begin{matrix} \diagup CO . CH_2 \\ \diagdown CO . CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Reaktionen desselben.

1. Von kaltem Ammoniak wird der Körper nicht angegriffen.

2. Von Natronlauge wird derselbe in der Kälte nicht zersetzt, er löst sich vielmehr darin auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, wobei als Produkte derselben Essigsäure, Phenylhydrazin und Bernsteinsäure nachgewiesen wurden. Dabei hat sich also folgende Reaktion vollzogen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N_2H \begin{cases} CO . CH_3 \\ CO . CH_2 \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . N_2H \begin{cases} CO . CH_2 \\ CO . CH_3 \end{cases} \end{array} + 4NaOH = 2C_6H_5 . NH . NH_2$$

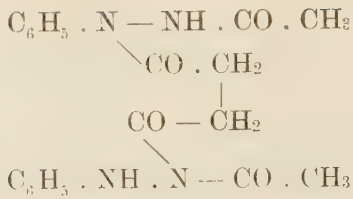
$$+ 2NaOOC . CH_3 + \begin{array}{l} CH_2 . CO . O . Na \\ | \\ CH_2 . CO . O . Na \end{array}$$

3. Von verdünnter Schwefelsäure wird dieser Körper sowohl in der Kälte als auch in der Wärme nicht angegriffen.

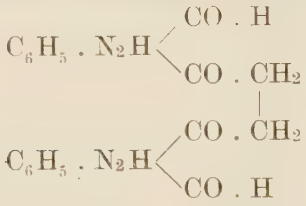
Was die Konstitution dieses Körpers betrifft, sind hier einige Möglichkeiten zu berücksichtigen.

$$1.\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . NH . N \begin{cases} CO . CH_3 \\ CO . CH_2 \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . NH . N \begin{cases} CO . CH_2 \\ CO . CH_3 \end{cases} \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . N - NH . CO . CH_3 \\ \qquad\qquad \diagdown CO - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad \diagup CO - CH_2 \\ C^9H_5 . N - NH . CO . CH_3 \end{array}$$

3. 

Succinyl-di-Formylphenylhydrazin.



Das Formylphenylhydrazin stellte ich nach der Methode von Just[15]) durch Erhitzen von Formamid mit Phenylhydrazin dar. Dieses löste ich in Benzol und erwärmte etwa 20 Minuten mit Succinylchlorid unter Rückfluss. Es entstand eine schmierige Masse, welche ich auf Thon trocknete und dann erst in Alkohol löste. Die alkoholische Lösung schied eine amorphe, röthliche Masse aus, welche mehrmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wurde.

Der Körper repräsentirt mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkte 246 bis 247°, welche in Wasser, Chloroform und Aether unlöslich, in heissem Eisessig und sehr viel heissem Alkohol dagegen löslich sind. Auch hier hat sich die Reaktion so vollzogen, dass ein Molekül Succinylchlorid mit zwei Molekülen Formylphenylhydrazin sich verbunden hat.

Analysen:

I. 0.2115 g Substanz gaben 0,4699 g Kohlensäure
0,0994 g Wasser,

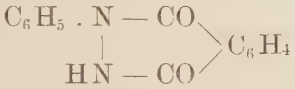
[15]) Ber. Chem. Ges. 19. 1201.

II. 0,2005 g Substanz lieferten 26,2 ccm Stickstoff bei 8° C. und 763 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_4$		Gefunden I.	II.	
C =	61,02 pCt.	60,59	—	pCt.
H =	5,08 „	5,21	—	„
N =	15,81 „	—	15,87	„

Versuch mit Phtalylchlorid.

Phtalylchlorid und Acetylphenylhydrazin wurden zu gleichen Molekülen in Benzollösung zusammengebracht und eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Es schied sich eine halbfeste ölige Masse ab, welche zusammen mit dem beim Eindampfen der Lösung gewonnenen Rückstande auf Thon gestrichen wurde. Die auf diese Weise getrocknete Masse wurde aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmolz bei 208° und war in Alkali löslich. Im Gegensatz zu dem Einwirkungsprodukt von Succinylchlorid auf Acetylphenylhydrazin wurde dieser Körper von Alkali nicht zersetzt. Bei weiterer Untersuchung ergab es sich, dass derselbe mit der von Pelizzari beschriebenen, aus Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen, bei 210° schmelzenden Verbindung



identisch ist. Hötte hat denselben Körper auch durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Benzoylphenylhydrazin, also in ganz analoger Weise erhalten. Eine Sticktoffanalyse bestätigte die Annahme.

Analyse:

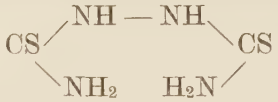
0,1512 g Substanz gaben 14,95 ccm N bei 19° und 764,5 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N = 11,76 pCt.	11,51 pCt.

Als ich in analoger Weise Phtalylchlorid und Formylphenylhydrazin aufeinander einwirken liess, wurde die obige Verbindung von genau demselben Schmelzpunkte 208° erhalten. Dieses bestätigt die Thatsache, dass in beiden Fällen die Reaktion genau in derselben Weise vor sich gegangen ist, wie beim Benzoylphenylhydrazin.

III. Einwirkung von Phosgen auf einige Harnstoffderivate des Hydrazins.

Hydrazindicarbonsäuredithiodiamid.[16])



Ein Molekül Hydrazinsulfat und etwas mehr wie zwei Moleküle Rhodanammonium wurden in wässriger Lösung 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und hierauf 12 Stunden stehen gelassen. Es schied sich ein krystallinischer Körper ab, der bei 208° schmolz, in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether, Ligroin und Benzol unlöslich war. Die Reaktion ist in der Weise vor sich gegangen, dass zwei Moleküle Rhodanammonium auf ein Molekül Hydrazinsulfat eingewirkt haben. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt.

Analysen:

I. 0,2478 g Substanz gaben 0,146 g Kohlensäure,
0,0968 g Wasser,

[16]) Bei der Nomenklatur habe ich mich nach der von Thile (Ann. Chem. Pharm. 270[1]) eingeführten Bezeichnung dieser Harnstoffderivate gerichtet.

II. 0,2010 g Substanz liefern 64,1 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Barometerstand,

III. 0,2658 g gaben 0,8345 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_2H_6N_4S_2$		Gefunden
C =	16,00 pCt.	16,06 pCt.
H =	4,00 „	4,34 „
N =	37,33 „	37,54 „
S =	42,67 „	43,11 „
	100,00 pCt.	

Einwirkung von Phosgen auf das Hydrazindicarbonsäuredithiodiamid.

Als die Verbindung, in Toluol gelöst, mit einem Ueberschusse von Phosgen zwei Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wurde, resultirte beim Oeffnen der Einschlussröhre, wobei Druck bemerkbar war, ein gelber Körper, der in sämmtlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich ist. Denselben kochte ich zunächst mit Wasser aus, dann nacheinander mit Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform. Der so gereinigte Körper ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Die Analysen des bei 100° getrockneten, chlorfreien Körpers geben über die Natur desselben keinen Aufschluss.

Analysen:

I. 0,1802 g Substanz lieferten 0,1527 g Kohlensäure, 0,0402 g Wasser,

II. 0,1751 g „ „ 0,1454 g Kohlensäure, 0,0422 g Wasser,

III. 0,2139 g „ „ 67,0 ccm Stickstoff bei 14° und 759,3 mm Barometerstand,

IV. 0,1669 g Substanz gaben 0,326 $BaSO_4$.

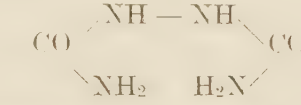
Zusammenstellung:

C	= 23.11 pCt.	22,65 pCt.
H	= 2,47 „	2,68 „
N	= 36,93 „	— „
S	= 26.82 „	— „

Um die Natur dieses Körpers zu erforschen, suchte ich aus demselben auf irgend welche Weise ein krystallinisches Produkt zu bekommen. Zu diesem Zwecke kochte ich denselben mit concentrirter Salzsäure, filtrirte die Lösung und aus dem Filtrate isolirte ich ein amorphes Produkt, das bei 290° noch nicht schmolz und das Chlorhydrat einer Base zu sein schien. Denn, mit Platinchlorid entstand eine nicht krystallinische, gelbe Verbindung. Da aber die erhaltenen Produkte unter keinen Umständen krystallisirten, so habe ich mich mit dem Studium dieser Körper nicht weiter befasst.

Hydrazindicarbonsäurediamid und Phosgen.

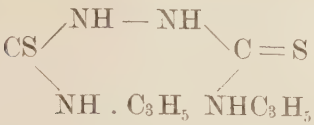
Das von Thile[17]) beschriebene Hydrazindicarbonsäurediamid von der Zusammensetzung



brachte ich in analoger Weise mit Phosgen unter verschiedenen Bedingungen zusammen. Weder beim Kochen beider Komponenten in Toluollösung, noch beim Erhitzen auf 100° unter Druck trat eine Reaktion ein. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150 bis 200°) hingegen trat vollkommene Zersetzung ein, wobei als Hauptprodukt immer Chlorammonium nachgewiesen wurde. Der Versuch wurde mehrere Male, mit sorgfältig getrocknetem Material, wiederholt, ohne zu einem Ergebniss zu führen.

[17]) Ann. Chem. Pharm. 270[1].

Hydrazindicarbonsäuredithiodiallyldiamid.



Beim direkten Kochen von Hydrazinsulfat mit Allylsenföl in alkoholischer Lösung tritt keine Reaktion ein. Fügt man aber dem Gemische die äquivalente Menge Soda zur Neutralisation der Schwefelsäure hinzu, so entsteht — zumal bei einem Ueberschuss an Senföl — beim einstündigen Kochen ein krystallinischer Körper, der bei 191.5° schmilzt und aus Alkohol in prachtvollen Blättchen herauskommt.

Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, stellte ich folgende Versuche an:

Zwei Moleküle Allylsenföl wurden mit einem Molekül Hydrazinsulfat und einem Molekül Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung 2 bis 3 Stunden im Schiessrohre auf 100° erhitzt. Es entstand ein Oel, das nach einigen Tagen krystallisirte. Die Krystalle waren keine einheitlichen, sondern sie bestanden aus dem gewünschten Harnstoff und der noch zu beschreibenden Base. Auch die Ausbeute war dabei keine befriedigende; sie betrug 25 bis 30 pCt.

Ein weiterer Versuch wurde mit Natriumaethylat angestellt. Zu einem Gemisch von Hydrazinsulfat und Allylsenföl fügte ich die berechnete Menge Natriumaethylat hinzu und kochte dieses Gemenge 2 Stunden unter Rückfluss. Es entstand wieder eine halb ölige, halb feste Masse, woraus man den Harnstoff isoliren konnte. Allein auch hier beträgt die Ausbeute weniger als 30 pCt. und kann man bei Darstellung grösserer Quantitäten diese Methode nicht anwenden. Am besten

gestaltet sich der Versuch bei Anwendung von festem Natriumcarbonat unter folgenden Bedingungen:

Ein Molekül Hydrazinsulfat wurde mit der berechneten Menge Natriumcarbonat gemischt und soviel Wasser hinzugefügt, als es gerade nothwendig ist, um die Soda aufzulösen, dann setzte man diesem Gemisch einen Ueberschuss von Allylsenföl, in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, hinzu und kocht das Ganze etwa 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss. Die heisse Lösung wird vom Niederschlage getrennt und liefert beim Erkalten den Harnstoff in fast chemisch reinem Zustande. Die Ausbeute beträgt etwa 55 bis 60 pCt. von der Theorie.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Wasser, Eisessig, Aceton in der Wärme löslich, schwerer in Benzol und Toluol.

Analysen:

I. 0,2516 g Substanz gaben 0,3880 g Kohlensäure, 0,1423 g Wasser,

II. 0,2302 g Substanz lieferten 46,9 ccm Stickstoff bei 12° und 757,5 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_{14}N_4S_2$	Gefunden
C = 41,75 pCt.	42,02 pCt.
H = 6,09 „	6,28 „
N = 24,35 „	24,17 „

Die Reaktion ist also in der Weise vor sich gegangen, dass ein Molekül Hydrazinsulfat auf zwei Moleküle Allylsenföl gewirkt hat.

Einwirkung von Phosgen auf Hydrazindicarbonsäuredithiodiallyldiamid.

Der Allylharnstoff wurde mit Phosgen in Toluollösung etwa eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es

entstand dabei eine schmierige Masse, die auf Thon gestrichen und dann in Wasser gelöst wurde, woraus sich beim Verdunsten weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 49° ausschieden. Dieselben charakterisirten sich als das salzsaure Salz einer neuen Base von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4S$. Sie lösten sich mit Leichtigkeit in Alkohol und ebenso in Wasser und krystallisirten daraus in eisförmig gruppirten Nadeln. Ich löste daher das rohe Produkt, sowie es aus Phosgen und Hydrazindicarbonsäuredithiodiallyldiamid erhalten wurde, in Wasser und fällte aus dieser wässrigen Lösung die Base mittelst Soda aus. Dieselbe wurde aus viel heissem Wasser einige Mal umkrystallisirt und so in filzartigen Nadeln erhalten, die bei 147° schmolzen, in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich waren, ebenso in Aceton und Phenol, schwieriger hingegen in Benzol.

Die Analysen dieses Körpers zeigten, dass das Phosgen hier nicht als solches reagirt, sondern nur die Abspaltung von Schwefelwasserstoff bewirkt hat. Im Einklang damit steht die von mir gemachte Beobachtung, dass bei der Darstellung des Ausgangskörpers, wobei Soda angewandt wurde, sich aus der Mutterlauge weisse Nadeln ausschieden, die sich mit der Base identisch erwiesen. Auch ein direkter Versuch, die Base aus dem Allylharnstoff und Natriumcarbonatlösung herzustellen, ergab dasselbe Resultat. Der Harnstoff wurde 2 Stunden unter Rückfluss mit einer wässrigen Lösung von Soda gekocht und stehen gelassen. Es schieden sich weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 147° ab, die sich mit der Base identisch erwiesen. In der Mutterlauge dieser Base wurde Schwefelnatrium mittelst Nitroprussidnatrium nachgewiesen. Auch beim Kochen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure wurde unter anderem das salzsaure Salz der Base erhalten. Am besten ist die Ausbeute bei Anwendung von Phosgen.

Analysen.

I. 0,1595 g Substanz gaben 0,2903 g Kohlensäure, 0,0941 g Wasser,

II. 0,1834 g Substanz gaben 0,3327 g CO_2, 0,1107 g H_2O.

III. 0,2141 g Substanz lieferten 0,3851 g CO_2, 0,1192 g H_2O,

IV. 0,1898 g Substanz gaben 0,2184 g $BaSO_4$.

V. 0,1913 g Substanz lieferten 45,9 ccm Stickstoff bei 16° und 761,5 mm Barometerstand.

VI. 0,1286 g Substanz gaben 32,5 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

Zusammenstellung:

Berechnet für $C_8H_{12}N_4S$		Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 48,99	49,65	49,47	49,06	—	—	—
H = 6,12	6,55	6,70	6,19	—	—	—
N = 28,57	—	—	—	—	28,13	28,85
S = 16,32	—	—	—	15,81	—	—
100,00						

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Als Lösungsmittel diente Phenol; zur Kühlung wurde Wasser von 36° bis 38° gebraucht.

Gewicht des angewandten Phenols . . . 15,4 g

Gewicht der Substanz . . . . . 0,1722 g

Erniedrigung (im Mittel) . . . . . 0,405°

Molekulare Erniedrigung des Phenols[18] . 74

Hieraus folgt

$$M = 100\,k\,\frac{g}{G\,(t - t_1)} = 204{,}3,$$

[18]) Berechnet nach Van't Hoff 77, nach Raoult = 58, beobachtet jedoch 74. Vergl. Windisch: Bestimmung des Molekulargewichts Seite 410.

dann wurde 0,1079 g Substanz hinzugefügt, die Erniedrigung betrug = 0,27°, woraus

$$M = 192,0.$$

Der mittlere Werth ist 198,15 anstatt 196,0. Die Reaktion, nach welcher dieser Körper sich bildet, wäre:

$$CS\left\langle\begin{matrix} NH - NH \\ NH \,.\, C_3H_5 \quad NH \,.\, C_3H_5 \end{matrix}\right\rangle CS - H_2S = C_8H_{12}N_4S.$$

Chlorhydrat.

Bei der Darstellung der Base, wurde letztere in Form ihres Chlorhydrats erhalten. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

I. 0,3595 g der lufttrockenen Substanz verlor zuerst im Vacuumexsiccator und dann bei 100° getrocknet 0,0676 g Wasser.

II. 0,2569 g Substanz ergaben 0,1250 g Ag Cl.

Nach dem Ergebniss der Chloranalyse bildete die Base in diesem Falle ein Salz, wobei ein Molekül Salzsäure mit der Base sich vereinigte.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{12}N_4S + HCl + 3H_2O$	
Cl = 12,39 pCt.	12,03 pCt.
$3\,H_2O$ = 18,85 „	18,80 „

Platindoppelsalz.

Löst man die Base in concentrirter Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, der bei 280° noch nicht schmilzt, in Wasser und in Alkohol schwer löslich ist. Derselbe wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,2292 g des Platindoppelsalzes gaben 0,074 g Platin.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{12}N_4S + H_2Pt_2Cl_6$	
Pt = 32,15 pCt.	32,28 pCt.

Auch mit Goldchlorid giebt die neue Base ein Doppelsalz, welches absolut nicht krystallisirte und daher auch nicht weiter untersucht wurde.

Nitrosoverbindung.

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst und dieser Lösung einige Tropfen Kaliumnitrit hinzugefügt. Es fiel ein gelber Körper aus, den ich aus Alkohol umkrystallisirt habe. Derselbe repräsentirt goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 105°, die in heissem Alkohol, Wasser, Aether, Aceton und warmem Eisessig löslich waren. Die Reaktion ist in der Weise vor sich gegangen, dass ein Wasserstoffatom durch eine Nitrosogruppe ersetzt wurde.

Analysen:

I. 0,1780 g Substanz gaben 0,2809 Kohlensäure, 0,0858 Wasser,

II. 0,1462 g Substanz lieferten bei 12° und 764,5 mm Barometerstand 38,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_{11}N_4SNO$	Gefunden
C = 42,67 pCt.	43,03 pCt.
H = 4.89 „	5.36 „
N = 31.11 „	31.09 „

Beim Lösen der Substanz in konzentrirter Schwefelsäure und Zusatz eines Tropfens Phenol tritt eine blaugrüne Färbung ein, die beim Verdünnen roth wird und fluorescirt.

Verhalten der Base gegen Jodmethyl.

In der Kälte sowohl, als auch beim Erwärmen der Base mit Jodmethyl unter Rückfluss trat keine Reaktion ein. Erst beim Erhitzen beider Komponenten in methyl-

alkoholischer Lösung während zweier Stunden unter Druck auf 100° trat eine Umsetzung ein. Die gelb gefärbte Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die aus Alkohol und Wasser in filzartigen Blättchen vom Schmelzpunkte 167° krystallisirten. Bei der Darstellung dieses Körpers darf kein Ueberschuss von Jodmethyl angewandt werden, da sonst neben dieser Verbindung das jodwasserstoffsaure Salz der alten Base sich bildet.

Der so entstehende Körper wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt, unter Bildung eines Oeles, das ich nicht zum Krystallisiren bringen konnte. Daraus geht hervor, dass derselbe kein Jodmethylat, sondern das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base repräsentirt. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. 0,1883 g Substanz gaben 0,2212 g Kohlensäure,
0,0776 g Wasser,

II. 0,2283 g Substanz lieferten 0,1601 AgJ.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_{11}N_4S_2(CH_3)$. HJ	I.	II.
C = 31,96 pCt.	32,04 pCt.	— pCt.
H = 4,43 „	4.58 „	— „
J = 37,57 „	— „	37,89 „

Das jodwasserstoffsaure Salz liefert mit Soda ein Oel, welches mit Aether ausgezogen wurde. Es gelang mir nicht, dieses Oel zur Krystallisation zu bringen. Die Versuche, noch weiter Jodmethyl an die Base zu addiren, hatten keinen Erfolg; ich habe in methylalkoholischer Lösung gearbeitet, wobei unter dem Einflusse des Jodmethyls Bildung von Jodwasserstoffsäure eingetreten zu sein scheint, denn es wurde stets das Jodhydrat der angewandten Base isolirt.

Chlorhydrat der methylirten Base.

Die mit Aether ausgezogene freie Base wurde in Salzsäure gelöst und stehen gelassen. Es schieden sich aus der Lösung weisse prächtige Blättchen aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurden sie bei 100° getrocknet und analysirt.

0.1762 g Substanz gaben 0,1051 Chlorsilber.

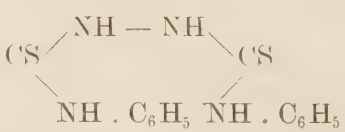
Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HCl$	
Cl = 14,40 pCt.	14,75 pCt.

Dieses Salz giebt auf Zusatz von Kaliumnitrit keine Nitrosoverbindung. Es spricht dieses für das Vorhandensein nur einer Imidgruppe in der Ausgangsbase, welche nach Ersatz des Imidwasserstoffs durch Methyl, mit salpetriger Säure nicht weiter reagirt.

Entschwefelungsversuch.

Die Base $C_8H_{12}N_4S$ wurde in heissem Wasser gelöst, mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilberoxyd versetzt und 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Obwohl der Kolbeninhalt sich zum Theil dunkel färbte, blieb doch die Hauptmenge der Substanz unverändert, denn aus dem Filtrate krystallisirte die Base wieder aus.

Hydrazindicarbonsäuredithiodiphenyldiamid.



6.4 g Hydrazinsulfat wurden mit 13.5 g Phenylsenföl und 5.3 g Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer

Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt: es schieden sich Krystalle ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig nur sehr wenig löslich waren. Zur Reinigung wurden dieselben erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und so in genügend reinem Zustande erhalten. Es resultirten weisse Schuppen, die bei 187° schmelzen, in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich waren. Merkwürdigerweise entsteht dieser Körper beim Erhitzen beider Komponenten, auch ohne Zusatz von Soda, wobei nur die Ausbeute beeinträchtigt wird, nicht aber der Verlauf der Reaktion. Auch hier haben zwei Moleküle Phenylsenföl auf ein Molekül Hydrazinsulfat gewirkt.

Analysen:

I. 0.2441 g Substanz gaben 0,4957 g Kohlensäure, 0,1101 g Wasser,

II. 0.2538 g Substanz lieferten 39,5 ccm Stickstoff bei 16° C. und 764 mm Druck,

III. 0,1895 g Substanz gaben 0,3021 $BaSO_4$.

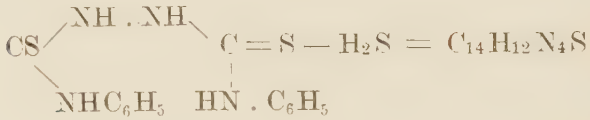
Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4S_2$	Gefunden:
C = 55,63 pCt.	55,38 pCt.
H = 4,64 „	5,01 „
N = 18,54 „	18,31 „
S = 21,19 „	21,89 „

Einwirkung von Phosgen auf Hydrazindicarbonsäure-dithiodiphenyldiamid.

Beim Kochen beider Komponenten mit toluolischem Phosgen während einer halben Stunde, schied sich ein Harz ab, das ich auf Thon gestrichen habe. Die getrocknete Masse wurde in Alkohol gelöst und schied nach Zusatz von Natriumcarbonat einen Körper aus, der nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren aus-

heissem Alkohol den Schmelzpunkt 239/240° zeigte. Derselbe ist in heissem Alkohol löslich, ebenso in Aether, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin. Mit Säuren gekocht, ballt sich der Körper zusammen, unter Bildung schwerlöslicher Salze.

Auch hier ist die Reaktion in der Weise vor sich gegangen, dass ein Molekül Schwefelwasserstoff abgespalten wurde.



Analysen:

I. 0.1291 g Substanz gaben 0.2953 g Kohlensäure, 0,0529 g Wasser,

II. 0,1599 g Substanz lieferten 28,0 ccm Stickstoff bei 14° und 762,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$	Gefunden
C	= 62,69 pCt.	62,38 pCt.
H	= 4,48 „	4,58 „
N	= 20,89 „	20.73 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Angewandte Substanz	0,1530 g
Temperaturdifferenz	0.275°
Gewicht des Phenols	16,7 g
Molekulare Erniedrigung des Phenols . .	74
Hieraus berechnet sich für das Molekulargewicht die Zahl	246,5
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$	268,0

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. M. Freund, für seine mir in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während der Osterferien 1893 arbeitete ich im Laboratorium der Herren Dr. Friedheim und Dr. Rosenheim. Ich erlaube mir, den genannten Herren für ihr gütiges Interesse herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die Molekularrefraktion gestattet, die Art der Bindung der Atome im Molekül zu ermitteln.

II.

Die Annahme geometrischer Isomerie des Stickstoffs ist für mehrere Körperklassen unentbehrlich.

III.

Die Affinität wird nicht nur durch die ausgeschiedene Wärmemenge, sondern auch durch die Schnelligkeit der Reaktion bestimmt.

Vita.

Natus sum Samuel Wischewiansky, Lucnico, quod oppidum in Litonia situm est, die quinto ante idus Junias MDCCCLXXI, patre Leone, matre Sarah, e gente Neftalin, quos Deus benignus mihi vivos servavit. Religioni addictus sum mosaicae. Primordiis litterarum domi imbutus, puer decimum annum agens, scholam realem Lodzensem inii, quam quattuor per annos, postea per duo annos scholam realem superiorem Nurembergensem frequentavi. Testimonium maturitatis ibi adeptus, numero civium universitatis Juliae Maximilianae Wirceburgensis anno MDCCCLXXXIX adscriptus sum, deinde ab anno MDCCCXC per quinque semestria civis almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis fui, ubi studiis me dedi physicis, philosophicis, praecipue chemicis.

Docuerunt me viri illustrissimi: Dilthey, du Bois-Reymond, Fischer, Freund, Gizycki, Hartmann †, Klein, König, Paulsen, Pringsheim, Rammelsberg, Röntgen, Wichelhaus, Wislicenus.

Exercitationibus in laboratoriis physicis et chemicis virorum praeclarissimorum Fischer, Liebreich, Kundt interfui.

Quibus viris optime de me meritis gratias maximas ago.